Ueber einige Derivate

des

Tetradecylaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Georg Pressprich

aus Grossenhain.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1890.

Referent: Privatdocent Dr. **Töhl.**

Seinem theuren Vater

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die Aldehyde bilden den Uebergang zwischen den beiden wichtigsten Körperclassen der organischen Chemie, den Alkoholen und den Säuren. Dieser Zusammenhang ergiebt sich allerdings nicht ohne Weiteres, wenn man die Structurformeln in's Auge fasst. Man hat beispielsweise für

Aethylalkohol	Aethylaldehyd	Essigsäure
CH_3	CH_3	CH_3
$CH_2(OH)$	CHO	$CO(OH)$.

Verschiedene Thatsachen berechtigen indessen dazu, die Aldehyde und Säuren als anhydridartige Substanzen aufzufassen, welche sich von unbeständigen hydroxylirten Kohlenwasserstoffen ableiten lassen. Man hätte so die der vorigen Reihe entsprechenden Hydrate

CH_3	CH_3	CH_3
$CH_2(OH)$	$CH(OH)_2$	$C(OH)_3$.

Aus dem unbeständigen bihydroxylirten Aethan entsteht aber durch Wasserabspaltung stets Aldehyd, während da, wo ein Trihydroxyl-Substitutionsproduct zu erwarten wäre, sich immer Essigsäure bildet, wie z. B. bei der Einwirkung von Alkalien auf Methylchloroform, $CH_3 \cdot CCl_3$. In der That verhalten sich die Aldehyde bei zahlreichen Reactionen den Anhydriden insofern ähnlich, als das doppelt gebundene Sauerstoffatom das Bestreben hat, in einfache Bindung überzugehen. Dahin gehört vor allem die Bildung zahlreicher Additionsproducte, welche die Aldehyde zu liefern vermögen: Wasserstoff wird aufgenommen unter

Bildung von Alkohol, Ammoniak und andere Substanzen vereinigen sich mit ihnen zu mehr oder weniger wichtigen Derivaten.

Eine weitere, bemerkenswerthe Kategorie von Reactionen der Aldehyde ist diejenige, bei welcher das Sauerstoffatom in Verbindung mit dem Wasserstoff anderer Moleküle als Wasser austritt, wobei je nach der Natur der einwirkenden Substanzen die mannigfaltigsten Condensationen erfolgen können: so unter anderen die Bildung von Triphenylmethanderivaten, von Pyridin- und Chinolinabkömmlingen. Es würde zu weit führen, auch nur die wichtigsten Reactionen der Aldehyde in Kürze anzugeben: zudem sind ja auch die Meisten derselben hinlänglich bekannt. Alle diese Verhältnisse sind indessen bis jetzt erst für eine beschränkte Anzahl von Homologen genauer erforscht worden. Mit dem Oenanthol, $C_6H_{13} \cdot CHO$, hört, wenigstens in der Fettreihe, das Studium der Aldehyde im Allgemeinen vollständig auf.

Indessen sind auch, wie Krafft gezeigt hat, die den höheren Fettsäuren entsprechenden Aldehyde, $C_nH_{2n}O$, bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln unschwer zugänglich. Die einzige Verwendung, welche sie bis jetzt gefunden haben, ist die allerdings nicht unwichtige Darstellung der höheren primären Alkohole $C_nH_{2n+2}O$. Aus diesen Alkoholen wurden dann weiter die höheren Olefine, C_nH_{2n}, gewonnen und schliesslich auch diese noch in die correspondirenden, höheren Acetylen-Homologen, C_nH_{2n-2}, übergeführt. Weiteres über das Verhalten und die Reactionen dieser höheren Aldehyde liegt bisher noch nicht vor. Dass indessen der Unterschied derselben von ihren tieferen Homologen kein wesentlicher sein werde, wird durch einige Beobachtungen von Krafft und May wahrscheinlich gemacht, welche mit Hülfe des Tetradecylaldehyds, $C_{13}H_{27} \cdot CHO$, die Pyridin-Synthese von Hantzsch ausführen konnten und so zu einem sehr hohen Pyridin-Homologon, dem Tridecyllutidin, gelangten. Dies Resultat

zeigte von vornherein, dass eine Anzahl von mehr oder minder wichtigen Reactionen sich mit dem Tetradecylaldehyd, der wegen seiner verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit zum Ausgangsmaterial gewählt wurde, durchführen lassen dürfte. Hierüber Versuche anzustellen, war meine Aufgabe, deren Resultate ich im Nachstehenden vorlege.

Darstellung des Tetradecylaldehyds.

Die Myristinsäure, welche bekanntlich als normale Tridecylcarbonsäure, $C_{13}H_{27} \cdot COOH$, zu betrachten ist, findet sich als Glycerin-Ester in der Muscatbutter (von Myristica moschata) und im Bicuhybafett. Als Ausgangsmaterial wurde die Erstere benutzt. Die Verseifung von 1 Kilo Muscatbutter geschah durch Erhitzen mit einer Lösung von 300 g Kalihydrat in 300 g Wasser in einer geräumigen, eisernen Schale auf freiem Feuer unter fortwährendem Umrühren. Der Process ist schon nach kurzer Zeit vollendet, und die zu einer festen Masse gestehende Seife wird durch Eintragen in concentrirte Salzsäure zerlegt. In der Wärme als Oel aufschwimmend, nach dem Erkalten erstarrt, lässt sich das Product leicht waschen und trocknen. Die rohe Säure wird durch wiederholte Rectification im Vacuum gereinigt, bis der Siedepunkt ein constanter ist. In Uebereinstimmung mit den vorliegenden Angaben lag derselbe unter einem Drucke von 15 mm bei 194—195°. Aus den hierbei erhaltenen Nebenfractionen lässt sich durch wiederholte Destillation leicht noch ein weiteres Säurequantum gewinnen. Von kleinen Mengen anhaftenden Oeles wird die destillirte Säure durch scharfes Auspressen möglichst befreit und ist dann für weitere Verarbeitung hinlänglich rein.

1 Kilo Muscatbutter lieferte 480 g constant siedende Säure, deren Gewicht beim Auspressen nur noch wenig abnahm.

Die erhaltene Säure wird nun in ihr Barytsalz übergeführt, welches quantitativ ausfällt, wenn man in die erwärmte, weingeistige, ammoniakalische Lösung einen Ueberschuss von gleichfalls heisser, wässriger Chlorbariumlösung unter stärkerem Umschütteln zugiebt und zuletzt zur vollständigen Ausfällung des Barytsalzes noch eine beträchtliche Menge kalten Wassers beifügt. Man filtrirt durch Leinwand ab, presst aus, trocknet in der Wärme und pulverisirt. Dieses Barytsalz wird zur Darstellung des Tetradecylaldehyds mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht von ameisensaurem Baryt innig zusammengerieben und im stark luftverdünnten Raume der trocknen Destillation unterworfen. Um gute Ausbeute zu erzielen, empfiehlt es sich, ziemlich kleine Retorten anzuwenden, dieselben nicht mehr als zum vierten Theile zu füllen und die Temperatur nur ganz allmälig zu steigern. Unter Beobachtung der vorliegenden Angaben[1]) gelingt es unschwer, ein Rohproduct zu erhalten, welches nach zwei- oder dreimaliger Rectification fast ganz constant siedet und nach dem Auspressen sehr annähernd den richtigen Schmelzpunkt hat. Aus der oben angegebenen Säuremenge [480 g] erhielt ich etwa 120 g reinen Aldehyd und als Nebenproduct einen krystallinischen, weissen Körper, der nach Schmelz- und Siedepunkt nur Myriston, $C_{13}H_{27} \cdot CO \cdot C_{13}H_{27}$, sein konnte. Weiter untersucht wurde derselbe nicht.

Der Tetradecylaldehyd oder, wie er auch genannt wird, Myristinaldehyd, bildet eine weisse, krystallinische Masse von ziemlich intensivem Geruch nach Blattwanzen. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt betrug, der älteren Angabe von F. Krafft gemäss, 52,5°, der Siedepunkt unter 22 mm Druck 168—169°, unter 100 mm 214—215°. Bei den angegebenen Drucken siedet der Aldehyd unzersetzt. Im festen Zustand ist er luftbeständig. Aus ammoniakalischer

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 18, 1413.

Silberlösung scheidet er das Metall aus, wenn auch nicht so glatt, wie seine niederen Homologen. Um einen Spiegel zu erhalten, schmilzt man am besten den Aldehyd auf Wasser und setzt soviel Alkohol zu, dass eine homogene Lösung entsteht. Dann giebt man die ammoniakalische, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzte Silberlösung zu und lässt längere Zeit auf dem Wasserbade bei 50—60° stehen. Ein Gegenversuch mit Aethylalkohol bewies, dass dieser allein Silberlösung nicht zu reduciren vermag.

Nachdem ich mir eine hinreichende Menge dieses Ausgangsmaterials verschafft hatte, habe ich damit die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche angestellt.

1. Reduction des Aldehyds:

Tetradecylalkohol, $C_{13}H_{27} \cdot CH_2 \cdot OH$.

Die Ueberführung des Tetradecylaldehyds in den correspondirenden Alkohol geschieht durch Zinkstaub und Eisessig. Man gelangt dabei zum Essigester, welcher rectificirt und zuletzt verseift wird. Dies Verfahren hat den Vortheil, dass man vom Roh-Aldehyd ausgehen kann, da die Reinigung des gebildeten Essigesters eine überaus leichte ist. Es schien indessen nicht ganz ohne Interesse, auch eine directe Reduction des Aldehyds zu Tetradecylalkohol auszuführen, und wählte ich hierzu als Reductionsmittel das in ähnlichen Fällen (z. B. beim Normal-Butylalkohol) schon mit Erfolg benutzte metallische Natrium. Nimmt man die Operation in alkoholischer Lösung vor, so bildet sich natürlich hierbei Natriumalkoholat. Ein besonderer Versuch zeigte, dass der Tetradecylaldehyd selbst durch ein halbstündiges Erhitzen mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kalihydrat nicht merklich angegriffen wird. Es gelang nicht, die Bildung von Myristinsäure nachzuweisen, die ja im Falle der Einwirkung des Alkalis hätte entstehen müssen, vielmehr wurde der Aldehyd anscheinend ganz unverändert zurückerhalten.

Daraus ergiebt sich, dass man die höheren Aldehyde in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium reduciren kann, ohne dass das hierbei entstehende Natriumalkoholat merkliche Störungen hervorzurufen im Stande wäre.

5 g Aldehyd wurden in 75 g Aethylalkohol gelöst und in diese Lösung 6 g in Scheiben zerschnittenes Natrium allmälig eingetragen. Stärkere Erwärmung der Mischung wurde vermieden. Nach Beendigung der Operation wird der Aethylalkohol zum grössten Theil abdestillirt und die noch warme Lösung in viel Wasser gegossen. Der Tetradecylalkohol scheidet sich hierbei in schwach gefärbten Flocken aus. Man trennt ihn soviel als möglich von der weingeistigen Lösung, nimmt ihn mit Aether auf und rectificirt ihn nach der Verjagung des Letzteren im stark luftverdünnten Raume aus einem Oelbad. Dabei wird das unter einem Druck von etwa 15 mm zwischen 160—170° Uebergehende, welches den Tetradecylalkohol enthält, von den kleinen Mengen Vor- und Nachlauf gesondert aufgefangen. Nach nochmaliger Rectification und wiederholtem, scharfen Auspressen zwischen Filtrirpapier erhält man so ein grosskrystallinisches, silberglänzendes, bei ca. 34° schmelzendes Präparat. Zur völligen Reinigung wurde dasselbe aus 70procentigem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 36—37° und bei der Destillation ging unter einem Druck von 14 mm die gesammte Menge zwischen 165—166° über. Für den reinen Alkohol wird der Schmelzpunkt 38° und der Siedepunkt 167° unter 15 mm angegeben. Nochmalige Krystallisation aus Aethylalkohol erhöhte auch den Schmelzpunkt meines Präparates definitiv auf 38°. Die Elementaranalyse zeigte, dass völlig reiner Tetradecylalkohol vorlag:

0,1462 g Substanz ergaben 0,4221 g CO_2,
0,1845 g H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{13}H_{27} \cdot CH_2(OH)$:
C	78,64 %	78,50 %
H	14,02 %.	14,02 %.

Es gelingt also unschwer, den Tetradecylaldehyd direct in den zugehörigen Alkohol überzuführen. Fortgesetzte Versuche werden zu entscheiden haben, ob diese Methode im vorliegenden und in anderen Fällen zur Darstellung grösserer Mengen des Alkohols vor der Reduction vermittelst Zinkstaub und Eisessig den Vorzug verdient.

2. Alkalibisulfitverbindungen.

I.

$$C_{13}H_{27} \cdot CHO + NaHSO_3 = C_{13}H_{27} \cdot CH(OH)SO_3Na.$$

Entsprechend ihrem hohen Molekulargewicht und ihrem hohen Schmelzpunkt, verbinden sich die höheren Aldehyde nur langsam mit Alkalibisulfiten, sodass zur Darstellung derartiger Präparate eine energische und anhaltende Behandlung des Aldehyds mit dem in grossem Ueberschuss angewandten Reagenz erforderlich ist. Mehrere Versuche waren nothwendig, ehe das gewünschte Ergebniss mit Sicherheit erreicht werden konnte: von irgendwelchen Schwierigkeiten kann indessen nicht wohl die Rede sein. Unter Berücksichtigung der bei den Vorversuchen gemachten Beobachtungen gestaltet sich die Herstellung der Natriumbisulfitverbindung folgendermassen:

Man trägt den Aldehyd in die überschüssige, (auf 1 Gewichtstheil mindestens 3 Theile Natriumbisulfit) kalt gesättigte und im Wasserbade auf etwa 55° vorgewärmte Lösung des Bisulfits ein, sodass er schmilzt, und unterstützt die Reaction durch anhaltendes, starkes Schütteln. Am besten arbeitet man in Flaschen mit eingeschliffenen Glasstopfen, in welchen man die Einwirkung, zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur noch etwa einen halben Tag lang, sich vollziehen lässt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, das überschüssige Natriumbisulfit durch Waschen mit Wasser entfernt, das Wasser durch Alkohol verdrängt und ausgepresst. Das Product rührt man mit Aether an, in welchem sich die sonst hartnäckig an-

haftenden Beimengungen vollständig lösen, filtrirt die zurückbleibenden, glänzenden Blättchen ab und wiederholt die Behandlung mit Aether nochmals. Nach Abpressen zwischen Fliesspapier kann man den nunmehr reinen Körper aus heissem Alkohol umkrystallisiren und im Vacuum trocknen. Das Ausziehen mit Aether ist nothwendig, indem ein Präparat, bei welchem dies unterblieb, in Folge der Beimengungen statt der berechneten 7,29 % Natrium nur 5,2 % enthielt. Das unter Befolgung der obigen Vorsichtsmassregeln dargestellte Product war dagegen vollkommen rein, wie die Analyse darthat.

0,2220 g Substanz ergaben 0,0509 g Na_2SO_4,
entsprechend 0,01649 g Na.

Gefunden:	Ber. für $C_{13}H_{27} \cdot CH(OH)SO_3Na$:
Na 7,42 %.	7,29 %.

Die Natriumbisulfitverbindung bildet weisse, glänzende, geruchlose Blättchen, die in Wasser und Aether unlöslich sind, sich aber aus Alkohol gut krystallisiren lassen. Derselbe löst sie in der Wärme leicht und scheidet sie beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzen die Blättchen nicht. Von 130° ab tritt unter theilweiser Zersetzung und Bräunung allmäliges Erweichen ein, ohne dass sie jedoch bei 175° völlig geschmolzen wären.

II.

$$C_{13}H_{27} \cdot CHO + KHSO_3 = C_{13}H_{27} \cdot CH(OH)SO_3K.$$

Die im vorstehenden Falle gemachten Erfahrungen gestatteten es, die Kaliumbisulfitverbindung des Tetradecylaldehyds ohne irgendwelche Schwierigkeiten zu gewinnen. Ihre Eigenschaften gleichen vollständig denen der Natriumverbindung. Auch sie hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei gesteigerter Temperatur allmälig.

0,1579 g Substanz hinterliessen beim Glühen
0,0422 g K_2SO_4,
entsprechend 0,0188 g K.

Gefunden:	Ber. für $C_{13}H_{27} \cdot CH(OH)SO_3K$:
K 11,90 %.	11,74 %.

Die Ausbeute hängt von der Sorgfalt ab, mit der gearbeitet wird: beispielsweise wurden aus 2 g eines nicht ganz reinen Aldehyds 0,6 g reine Kaliumbisulfitverbindung erhalten.

3. Tetradecylaldoxim.

Wie die niedrigen Aldehyde, reagirt auch der Tetradecylaldehyd ziemlich leicht mit Hydroxylamin, indem er sich damit unter Wasseraustritt zu einem Aldoxim verbindet:

$$C_{13}H_{27}CHO + NH_2(OH) = H_2O + C_{13}H_{27}CH:N(OH).$$

Zur Darstellung der Verbindung wurden in 40 g Alkohol eingetragen 4 g Aldehyd, 2 g salzsaures Hydroxylamin und 1,5 g frisch geglühtes Natriumcarbonat (aus Bicarbonat). Anscheinend beginnt die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur, da man alsbald das Entweichen von Kohlendioxyd und Chlornatriumabscheidung beobachtet. Auch verschwindet der charakteristische Aldehydgeruch allmälig. Zur Vervollständigung der Reaction wird noch kurze Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und die kaum gefärbte Lösung warm filtrirt. Nach theilweisem Abdunsten des Alkohols fällt beim Erkalten ein weisser, krystallinischer Körper aus, von dem noch beträchtliche Mengen in der Mutterlauge bleiben. Abkühlung mit Eis beschleunigt und vervollständigt die Abscheidung des Aldoxims. Dasselbe wird abfiltrirt, durch Waschen mit Weingeist und scharfes Auspressen von geringen, öligen Beimengungen befreit und darauf zur Beseitigung des etwa noch anhaftenden Hydroxylaminsalzes mit kaltem Wasser verrührt, wieder filtrirt und ausgepresst. Das schliesslich noch aus Weingeist umkrystallisirte Präparat

schmolz bei 81—82° und dieser Schmelzpunkt änderte sich beim weiteren Umkrystallisiren nicht mehr merklich. Die Analyse zeigte, dass das reine Tetradecylaldoxim vorlag.

I. 0,1766 g Substanz ergaben 0,4796 g CO_2,
0,2046 g H_2O.

II. 0,2000 g Substanz lieferten 11 ccm N bei 760 mm Druck und 16° C.

III. 0,2068 g Substanz lieferten 10,3 ccm N bei 766 mm Druck und 12° C.

	Gefunden:			Ber. für $C_{13}H_{27} \cdot CH : N(OH)$:
	I.	II.	III.	
C	74,06%	—	—	73,97%
H	12,88%	—	—	12,80%
N	—	6,40%	5,96%	6,17%.

Das Aldoxim bildet silberglänzende Blättchen von sehr schwach pfeffermünzartigem Geruch. Dieselben sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol und lassen sich aus letzterem gut krystallisiren.

Während, wie eben beschrieben, der Tetradecylaldehyd sich mit Hydroxylamin leicht und glatt umsetzt, konnten bei einigen, allerdings nicht über das Stadium des Vorversuchs hinausgekommenen Versuchen mit Ammoniak und Phenylhydrazin wohldefinirte Producte nicht erhalten werden.

Zur Darstellung einer Aldehydammoniakverbindung wurden folgende Wege ohne Erfolg eingeschlagen:

Einwirkung aetherischer Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur und bei Siedetemperatur des Aethers; Einwirkung benzolischer Ammoniaklösung unter Druck bei 100°; Einwirkung wässeriger Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur und in der Wärme; directe Behandlung des geschmolzenen Aldehyds mit Ammoniakgas bei 100° C. — der Aldehyd konnte unter diesen Umständen nicht zur Reaction gebracht werden.

Phenylhydrazin, das für die niederen Aldehyde nur zu öligen Producten führt, hätte vielleicht bei dem festen und krystallinischen Tetradecylaldehyd ein besser charakterisirtes Product liefern können, dessen Constitution sein müsste: $C_{13}H_{27} \cdot CH : N — N \cdot H \cdot C_6H_5$. Die Versuche wurden genau nach der von E. Fischer[1]) gegebenen Vorschrift ausgeführt: alkoholische Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, Ueberschuss von essigsaurem Natron u. s. w. Es gelang, wie schon erwähnt, nicht, das erwartete Hydrazid zu isoliren.

Nach diesen negativen Erfahrungen fragt es sich, ob die Aldehydgruppe CHO, welche im Aethylaldehyd so leicht mit Ammoniak, Phenylhydrazin u. s. w. reagirt, durch ein Wachsen des elektropositiven Alkyls gegen diese Reagentien nicht etwa unempfindlich wird. Die vorstehenden Ergebnisse reichen allerdings zur Aufstellung bestimmter Schlussfolgerungen noch nicht aus.

4. Reduction des Aldoxims:

Tetradecylamin.

Bekanntlich lassen sich die Oxime durch Reduction in Amine von gleichem Kohlenstoffgehalt überführen. Ich habe mich davon überzeugt, dass dies auch mit dem Tetradecylaldoxim leicht gelingt. Man erhält so das bisher noch unbekannte Tetradecylamin, $C_{14}H_{29} \cdot NH_2$. Um das Aldoxim zu reduciren, löst man es in dem mehrfachen Gewicht Alkohol und setzt langsam einen grossen Ueberschuss von $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam zu, indem man durch gleichzeitiges Beifügen von Eisessig dafür Sorge trägt, dass die Mischung immer sauer bleibt. Gegen Ende der Operation wird schwach erwärmt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich ein Krystallbrei aus, der hauptsächlich aus essigsaurem Natron besteht und sich auf Zusatz von Wasser auflöst. Zur Entfernung des

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 17, 572.

Weingeistes und der überschüssigen Essigsäure wird nun auf dem Wasserbade unter Zusatz von Salzsäure und concentrirter Chlornatriumlösung stark eingedampft. Bei dem Erkalten scheidet sich das salzsaure Tetradecylamin vollständig aus, kann mit Leichtigkeit abfiltrirt und mit verdünnter Chlornatriumlösung ausgewaschen werden. Das erhaltene Product wird nur leicht zwischen Fliesspapier ausgepresst und dann im Vacuum getrocknet. Zur völligen Reinigung wird das Chlorhydrat in möglichst wenig Alkohol gelöst, Aether zugefügt und die klare, nöthigenfalls von Spuren Chlornatrium abfiltrirte Lösung auf 0° abgekühlt. Das salzsaure Tetradecylamin krystallisirt hierbei in silberglänzenden Blättchen fast vollständig aus. Für das aus dem Aldoxim gewonnene Amin habe ich mich mit der Darstellung und Analyse des Platindoppelsalzes begnügt. Man erhält es, wenn man die alkoholische Lösung des Chlorhydrates mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt, als gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag, der sich leicht abfiltriren, mit etwas Weingeist auswaschen und im Vacuum trocknen lässt.

0,2517 g Platinsalz hinterliessen beim Glühen 0,0580 g met. Pt.

Gefunden:	Ber. für $(C_{14}H_{29} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$:
Pt 23,04 %	23,27 %.

So leicht sich auch das Tetradecylamin in kleinen Mengen nach der vorstehenden, von Goldschmidt[1]) ausgearbeiteten Methode gewinnen lässt, schliesst doch die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials diesen Weg aus, sobald es sich derum handeln sollte, grössere Mengen von dem Amin zu gewinnen.

Im Anschluss an die Versuche von Krafft und Moye[2]), welche das Hexadecylamin, $C_{15}H_{31} \cdot CH_2 \cdot NH_2$, durch Re-

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 19, 3232.
[2]) „ „ „ „ „ 22, 811.

duction des überaus zugänglichen Palmitonitrils, $C_{15}H_{31} \cdot CN$, vermittelst Natrium darstellten, ist das Tetradecylamin deshalb auch noch aus Myristonitril, $C_{13}H_{27} \cdot CN$, in etwas grösserer Menge beschafft worden. Man kann es so in ganz beliebigem Massstabe erhalten, wenn man in die Lösung des Nitrils im zehnfachen Gewicht Alkohol nahezu 3 Theile Natrium einträgt, anfangs in dünnen Scheiben, später, beim Nachlassen der Reaction, in etwas grösseren Stücken. Die, wenn nöthig, zuletzt im Oelbade bis zur völligen Lösung des Natriums erwärmte Mischung wird noch heiss in Wasser gegossen, mit Salzsäure stark eingedampft und mit Chlornatriumlösung versetzt. Beim Erkalten fällt salzsaures Tetradecylamin aus, welches sich durch Umkrystallisiren aus Aether (unter Abkühlung) leicht rein erhalten lässt.

Das Chlorhydrat bildet stark silberglänzende Blättchen, welche in kaltem Alkohol sehr leicht, in Aether dagegen schwer löslich sind und sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur ohne scharfen Schmelzpunkt allmälig zersetzen.

Die Analysen entsprachen der erwarteten Zusammensetzung.

I. 0,1906 g Substanz gaben 0,4696 g CO_2
0,2272 g H_2O.

II. 0,1580 g Substanz lieferten 8,05 ccm N bei 748 mm Druck und 22° C.

III. 0,1707 g Substanz gaben 0,0980 g AgCl.

Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{29} \cdot NH_2 \cdot HCl$:
C 67,19 %	67,36 %
H 13,24 %	12,84 %
N 5,66 %	5,61 %
Cl 14,20 %	14,19 %.

Mit Hülfe des Platindoppelsalzes wurde auch hier die Molekulargewichtsbestimmung des Amins ausgeführt. Es wurde, wie oben, aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit weingeistigem Platinchlorid ausgefällt, filtrirt, mit Weingeist gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0,2073 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0487 g metall. Pt.

Gefunden:	Ber. für $(C_{14}H_{29} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$:
Pt 23,49 %	23,27 %.

Das beste Mittel, aus den Chlorhydraten dieser höheren Amine der Fettreihe die Base in Freiheit zu setzen, ist Erwärmen mit concentrirter Kalilauge (1 : 2 Wasser). Beim Erkalten erstarrt das an der Oberfläche aufschwimmende Amin zu einer grosskrystallinischen Masse, die man nach dem Abgiessen der Kalilauge in Aether auflöst. Der Aether wird im Siedekolben verjagt und das rückständige Amin unter stark vermindertem Druck destillirt. Unter 15 mm geht es bei ca. 162° über. Das Destillat erstarrt krystallinisch und hat den Schmelzpunkt 37° C. Ist die freie Base längere Zeit der Luft ausgesetzt, so nimmt sie allmälig Kohlensäure auf und geht in das höher schmelzende Carbonat über.

Analysirt wurde ein frisch dargestelltes Präparat. Die Verbrennung lieferte für

0,3687 g Substanz	1,0614 g CO_2
	0,4833 g H_2O.

Die Stickstoffbestimmung lieferte für 0,3013 g Substanz 17,0 ccm N bei 760 mm Druck und 15,5° C.

Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{29} \cdot NH_2$:
C 78,51 %	78,87 %
H 14,57 %	14,54 %
N 6,62 %	6,59 %.

Mit seinen physikalischen Eigenschaften schaltet sich das Tetradecylamin genau zwischen das Hexadecylamin, $C_{16}H_{33} \cdot NH_2$, und das Lauramin, $C_{12}H_{25} \cdot NH_2$, ein:

Formel:	Schmelzpunkt:	Siedepunkt unter 15 mm:
$C_{16}H_{33} \cdot NH_2$	45—46°	187°
$C_{14}H_{29} \cdot NH_2$	37°	162°
$C_{12}H_{25} \cdot NH_2$	27—28°	134—135°.

Da für das Hexadecylamin und Dodecylamin die Benzoylverbindungen bekannt sind, so stellte ich des

Vergleichs halber auch diejenige des Tetradecylamins dar. Diese Substitutionsproducte gehören zu den am besten krystallisirenden Verbindungen der Amine und bieten (wie auch die meisten Salze derselben) den Vortheil der Luftbeständigkeit.

Monobenzoyltetradecylamin,

$C_{14}H_{29} \cdot NH(CO \cdot C_6H_5)$.

Bringt man Tetradecylamin mit einem Ueberschusse von Benzoylchlorid zusammen, so findet unter starker Wärmeentwicklung Einwirkung statt und die Masse erstarrt. Der gebildete Chlorwasserstoff wird indessen nicht frei, sondern vereinigt sich mit einem Theile des Amins zu Chlorhydrat. Um auch dies Letztere vollständig in die Benzoylverbindung überzuführen, wird ohne Weiteres im Oelbad, etwa eine Stunde, unter langsam gesteigerter Temperatur erwärmt, zuletzt auf 160—170°. Unter starker Entwicklung von Salzsäure findet nunmehr die vollständige Umwandlung des Amins statt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich das erhaltene Product leicht reinigen und schmilzt dann gegen 78°, während das Hexadexylamin eine bei 86° und das Dodecylamin eine bei ca. 72° schmelzende Benzoylverbindung liefert.

Das Monobenzoyltetradecylamin krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden Nädelchen. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

0,1800 g Substanz ergaben 0,5225 g CO_2
0,1819 g H_2O.

Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{29} \cdot NH(CO \cdot C_6H_5)$:
C 79,17 %	79,37 %
H 11,22 %	11,06 %.

5. α-Tridecylchinolin,

$C_9H_6N \cdot C_{13}H_{27}$.

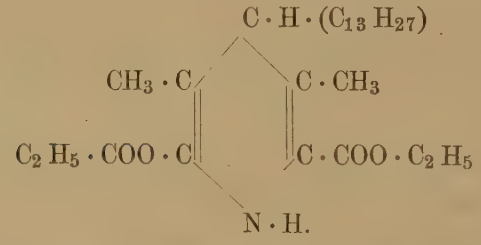
Um die Reactionsfähigkeit der höheren Aldehyde darzuthun, haben bereits Krafft und May[1]) vor etwa einem

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 22, 1757.

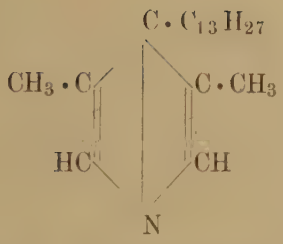
Jahre mit dem Tetradecylaldehyd eine der complicirteren Umwandlungen, deren er fähig ist, ausgeführt, nämlich die interessante Pyridinsynthese von Hantzsch.

Der Aldehyd wird zu dem Zwecke mit 6 procentigem alkoholischem Ammoniak und Acetessigester während 8—9 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die erkaltete Lösung liefert beim Eingiessen in Eiswasser eine ölige, bald grösstentheils erstarrende Abscheidung, welche in Alkohol aufgenommen und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Die ausgeschiedenen und durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigten Krystalle sind

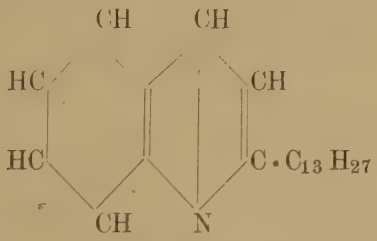
Hydrotridecyllutidindicarbonsäureäthylester
(Smp. 60°).



Durch Behandeln mit salpetriger Säure werden die beiden an den Kern gebundenen Wasserstoffatome eliminirt, und man erhält Tridecyllutidindicarbonsäureäthylester, $C_5N(CH_3)_2(C_{13}H_{27})(COO \cdot C_2H_5)_2$, ein unter 10 mm bei 265° siedendes Oel. Dieser Ester wird durch alkoholisches Kali verseift und die erhaltene Seife durch Salzsäure zersetzt. Auf diese Weise gelangt man zu dem Chlorhydrat der entsprechenden Dicarbonsäure, $C_5N(CH_3)_2 \cdot (C_{13}H_{27})$-$(COOH)_2 \cdot HCl$, welches dann bei trockener Destillation mit Natronkalk im Vacuum das freie Tridecyllutidin ergiebt. Diese Base stellt ein schwach gefärbtes Oel dar, welches unter 13 mm bei 215—217° siedet und folgende Constitution besitzt:



Nachdem so ein hohes Pyridinhomologon hergestellt war, schien die Synthese eines entsprechenden **Chinolinderivates** von besonderem Interesse. Dasselbe müsste, wenn man wieder vom Tetradecylaldehyd ausgeht, folgendermassen aufgebaut sein:



Schon vor längerer Zeit hatte Böttinger[1]) gefunden, dass sich bei der gegenseitigen Einwirkung von Anilin und Brenztraubensäure eine Methylchinolincarbonsäure bildet, die sogenannte Aniluvitoninsäure. Nach den durch die Einwirkung der Aldehyde auf Anilin gewonnenen Erfahrungen erklärt sich der Process mit der Annahme, dass durch Spaltung eines Moleküles Brenztraubensäure sich Aethylaldehyd als Zwischenproduct bildet, welcher sich dann mit einem zweiten Moleküle Brenztraubensäure condensirt. O. Döbner[2]) setzte die Untersuchungen fort, indem er mit einer Mischung gleicher Moleküle von Anilin,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 336.
„ „ „ 191, 321.
Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 16, 2359.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 20, 277.

Brenztraubensäure und dazu noch Aldehyd arbeitete. Er stellte für eine Anzahl der unteren Aldehyde die entsprechenden Chinolincondensationsproducte her: in erster Linie erhielt er die Carbonsäuren $C_9H_5N \cdot COOH$ (C_nH_{2n+1}) und aus diesen durch Kohlensäureabspaltung mehrere Homologe des Chinaldins, oder α-alkylirte Chinoline. Nach Döbners Erfahrungen ist es nothwendig, das Anilin allmälig und in der Wärme einwirken zu lassen, da sich bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirende Verbindungen bilden, die zur Chinolinreihe in keiner Beziehung stehen.

Auf Grund dieser Ergebnisse stellte ich nun meine Versuche an. Anfangs stiess ich auf Schwierigkeiten, und es gelang mir auch nicht, die freie Tridecylchinolincarbonsäure in reinem Zustande zu erhalten, während Döbner unten in der Reihe die entsprechenden Säuren anscheinend leicht bekommen hatte. Bei der Analyse des Silbersalzes fand ich in Folge dessen nur 22,03 % und 22,3 % Silber, wo hingegen die Theorie 23,33 % verlangt. Ich verzichtete daher nach wiederholten Versuchen auf die Darstellung der freien Säure, welche ja für das angestrebte Ziel auch nur als Zwischenproduct in Betracht kommt, und unterwarf das unmittelbare Product der Condensation direct der trocknen Destillation mit Natronkalk. Da auch das hierbei erhaltene Resultat zu wünschen übrig liess, wurde noch die trockne Destillation ohne Natronkalk im luftverdünnten Raume ausgeführt, in der Annahme, dass die im Condensationsproducte reichlich enthaltene Carbonsäure unter dem Einflusse der Wärme durch Kohlensäureabspaltung das gesuchte Chinolin direct liefern müsse. Der Erfolg entsprach nunmehr vollständig der Erwartung, indem es so in kürzester Frist gelang, wenigstens kleinere Mengen von α-Tridecylchinolin zu erhalten.

Die von mir verwandte Brenztraubensäure habe ich durch Vacuumdestillation gereinigt und bei dieser Gelegenheit gleich den Siedepunkt derselben unter vermindertem Druck etwas genauer bestimmt. Während sie bei gewöhn-

lichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 165° destillirt, geht sie vollkommen unverändert über

unter 15 mm bei ca. 68° und
unter 30 mm bei 80° C.

Die Synthese des Chinolinderivates gestaltet sich nun nach den gemachten Erfahrungen wie folgt:

Je 10 g Tetradecylaldehyd werden in 30 g Alkohol gelöst, 4.2 g Brenztraubensäure zugegeben, die Mischung im Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und aus einem Scheidetrichter allmälig 4,4 g, in etwa der doppelten Menge Alkohol gelöstes Anilin zugetropft. Dies dauert ca. eine Stunde, und nimmt die zuerst nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit nach und nach eine rothe Färbung an. Zur Vollendung der Reaction setzt man das Erhitzen der Mischung noch etwa sechs Stunden fort, entfernt dann das Lösungsmittel durch Destillation und giesst das Reactionsproduct langsam und unter beständigem Umrühren in Eiswasser, worin es zu einer halbfesten Masse gesteht. Dies hat den Zweck, etwa gebildete Aniluvitoninsäure, die wasserlöslich ist, möglichst zu beseitigen. Die Krystallmasse wird dann, eventuell unter Zuhülfenahme von etwas Aether, vom Wasser getrennt, getrocknet und der trocknen Destillation im Vacuum unterworfen. Man benutzt am besten ein Siedekölbchen mit angeschmolzener Vorlage und erwärmt in einem Bad von Wood'schem Metall. Unter starkem Aufbrausen findet Kohlensäureabspaltung statt, anscheinend schon bei geringem Erhitzen. Die Temperatur wird ganz zuletzt bis etwa 300° gesteigert und der theerige, auch nach dem Erkalten flüssig bleibende Rückstand weggethan. Bei der nun folgenden ersten Rectification gilt bei 10 mm Druck alles unter 225° Uebergehende als Vorlauf; die Hauptmenge des Reactionsproductes siedet zwischen 240 und 270° und erstarrt in der Vorlage zu einer fast weissen Krystallmasse. Ein zweites Mal destillirt Alles zwischen 240 und 260° bei 8 mm und beim dritten Male geht die Hauptmenge zwischen

5 bis 6° vollständig über. Die weitere Reinigung der Base geschieht durch Ueberführen in das salzsaure Salz und Umkrystallisiren des Letzteren.

Man löst zu dem Zwecke das Destillat in wenig warmem Alkohol, versetzt mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss und engt auf dem Wasserbade ein. Sobald der Alkohol verschwunden ist, scheidet sich die erst klare, homogene Lösung in eine wässerige Flüssigkeit und ein obenauf schwimmendes, schwachgefärbtes Oel: das Chlorhydrat. Die Abscheidung wird durch Zusatz von etwas concentrirter Chlornatriumlösung befördert. Man lässt dann erkalten und kühlt zuletzt durch Eiswasser, wodurch das Oel zu einer mikrokrystallinischen Masse von kugel- oder warzenförmigen Aggregaten erstarrt. Dieselben werden mit Wasser gewaschen, eignen sich aber im feuchten Zustande für weitere Bearbeitung nicht. Im Vacuumexsiccator getrocknet und mit kaltem Aether angerührt, zergeht die Substanz allmälig, und es scheidet sich ein fast weisses, flockiges Pulver ab, dessen Menge durch gute Abkühlung noch stark zunimmt. Die Aethertemperatur betrage etwa — 15° C. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Aether gewaschen, gelinde zwischen Papier gepresst und im Vacuum getrocknet. Er muss jetzt ein rein weisses Pulver darstellen, andernfalls ist die Behandlung mit Aether nochmals zu wiederholen. Die Ausbeute war gering: aus 10 Theilen Aldehyd erhielt ich 1,4 Theile salzsaures Chinolin, $C_9 NH_6 (C_{13} H_{27}) \cdot HCl$. Um die freie Base zu gewinnen, wird das Chlorhydrat, in ganz gleicher Weise wie Tetradecylaminchlorhydrat, durch Erwärmen mit überschüssiger concentrirter, wässeriger Kalilauge zerlegt. Das oben aufschwimmende, nach dem Erkalten erstarrte Oel wird abgenommen, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. In ein Siedekölbchen gebracht, siedet die freie Base unter 9—10 mm bei 244—246°. Das Destillat, dem noch Oelspuren anhaften, schmilzt bei 28—30° und nach nochmaligem scharfen Auspressen

zwischen Papier bei 31—32°. Um jede Einwirkung der Luft zu verhüten, wird es am besten sofort in Glasröhren eingeschmolzen. Es bildet eine weisse, grossblättrig krystallinische, fast geruchlose Masse, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Aether, leicht löslich dagegen in Alkohol. Die Base zeigt gewöhnlich Ueberschmelzung und erstarrt, einmal verflüssigt, erst nach längerer Zeit wieder.

Die Analysen bewiesen, dass reines Tridecylchinolin vorlag: $C_9H_6N \cdot C_{13}H_{27}$.

I. 0,1873 g Substanz ergaben 0,5830 g CO_2
0,1824 g H_2O.

II. 0,2360 g Substanz ergaben 9,6 ccm N bei 733 mm und 15,5° C.

	Gefunden:		Ber. für $C_9H_6N \cdot C_{13}H_{27}$:
	I	II	
C	84,88 %	—	84,85 %
H	10,81 %	—	10,63 %
N	—	4,65 %	4,51 %

Zur weiteren Identificirung der erhaltenen Base wurde noch das Platindoppelsalz derselben dargestellt. Man löst zu dem Zwecke das Chlorhydrat in wenig Alkohol, fügt etwas concentrirte Salzsäure zu und filtrirt, wenn nöthig. Auf Zusatz von weingeistigem Platinchlorid fällt dann das Doppelsalz als eigelber Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Es bildet gelbe, mattglänzende Blättchen.

Die Analysen bestätigten die Reinheit des erhaltenen Productes.

I. 0,1900 g Platindoppelsalz hinterliessen nach dem Glühen 0,0360 g met. Platin.

II. 0,1484 g Doppelsalz gaben 0,0281 g met. Platin.

	Gefunden:		Ber. für $(C_9H_6N \cdot C_{13}H_{27} \cdot HCl)_2PtCl_4$:
	I.	II.	
Pt	18,94 %	18,93 %	18,88 %

Die im Verhältniss zum verwendeten Aldehyd (10 Theile) bescheidene Ausbeute an Chlorhydrat (1,4 Theile)

liess das Eintreten von Nebenreactionen von vornherein nicht unmöglich erscheinen. Deshalb wurde der Vorlauf, welcher reichliche Mengen eines krystallinischen Körpers ausgeschieden hatte, noch einer genauen Untersuchung unterworfen: einer fractionirten Destillation im Vacuum. Hierbei ging zuerst Anilin über. Es wurde identificirt durch seinen Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck, die Schwerlöslichkeit des Sulfates und die Chlorkalkreaction.

Bei der weiteren Destillation stieg das Thermometer sehr rasch und nunmehr gingen unter 10 mm bei 160—170° beträchtliche Mengen eines in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrenden Körpers über. Durch fortgesetztes Rectificiren und scharfes Auspressen wurde daraus unschwer ein bei 38° schmelzendes, unter 15 mm bei 168° siedendes Präparat erhalten, welches die Eigenschaften und Zusammensetzung des Tetradecylalkoholes besass.

Bei der Verbrennung wurden aus

0,1819 g Substanz erhalten: 0,5217 g CO_2,
0,2272 g H_2O.

also:	Gefunden:	Ber. für $C_{13}H_{27} \cdot CH_2(OH)$:
C	78,22 %	78,50 %
H	13,88 %	14,02 %

Für die Entstehung des Tetradecylalkohols dürfte sich unschwer eine Erklärung finden lassen, wenn man die Condensationsgleichung für die Chinolinbildung aus Anilin, Brenztraubensäure und Aldehyd in Betracht zieht:

$$C_{13}H_{27} \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot COOH + C_6H_5NH_2 =$$
$$2H_2O + H_2 + C_6H_4 \begin{cases} N = C \cdot C_{13}H_{27} \\ | \\ C = CH \\ | \\ COOH. \end{cases}$$

Es erscheint dann der Aldehyd, in Uebereinstimmung mit den in dieser Richtung bereits vorliegenden Beobachtungen, nicht nur als nothwendiges Ausgangsmaterial, sondern zur Hälfte auch als Oxydationsmittel, welches den in der vor-

stehenden Gleichung im freien Zustande geschriebenen Wasserstoff bindet. Für die Chinaldinsynthese aus Anilin, Aldehyd und Salzsäure haben O. Döbner und W. von Miller[1]) als Nebenproducte Monoäthylanilin und Tetrahydrochinaldin beobachtet; das Aethylanilin betrachten sie als das Ergebniss der Reduction des Aldehyds zu Aethylalkohol durch den bei der Reaction gebildeten Wasserstoff. Auch das Tetrahydrochinaldin muss man durch eine partielle Reduction des Chinaldins entstanden denken.

Resultate.

Zum Schluss gestatte ich mir, die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nochmals übersichtlich zusammenzustellen:

1. Tetradecylalkohol, $C_{13}H_{27} \cdot CH_2(OH)$, kann durch directe Reduction des Aldehyds erhalten werden.

2. Die Alkalibisulfitverbindungen, z. B. $C_{13}H_{27} \cdot CH(OH) \cdot SO_3K$, entstehen durch directe Addition der primären Alkalibisulfite an den Aldehyd.

3. Hydroxylamin reagirt in gleicher Weise und giebt Tetradecylaldoxim, $C_{13}H_{27} \cdot CH : N(OH)$.

4. Tetradecylaldoxim lässt sich direct zu Tetradecylamin, $C_{14}H_{29} \cdot NH_2$, reduciren. Die beste Darstellungsweise dieses Amins besteht in der Reduction von Myristonitril, $C_{13}H_{27} \cdot CN$.

5. Mit Hülfe des Tetradecylaldehyds gelingt die Synthese eines hohen Chinolinhomologons, $C_9H_6N \cdot C_{13}H_{27}$.

Als allgemeines Resultat meiner Arbeit ergiebt sich also die Möglichkeit, eine Anzahl wichtiger Versuche und Synthesen auch mit den hochmolekularen Aldehyden $C_nH_{2n}O$ ausführen zu können.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 17, 1698.

Vorliegende Arbeit wurde vom October 1889 bis zum Mai 1890 im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. F. Krafft in Heidelberg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die unermüdliche Förderung meiner Studien den herzlichsten Dank ausszuprechen.